

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-026563

(43)Date of publication of application : 30.01.2001

(51)Int.Cl.

C07C 29/86
C07C 35/37
// C07C 29/48

(21)Application number : 11-197571

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 12.07.1999

(72)Inventor : TSUNODA MINORU
OKAMOTO TAKANOBU
ONOZAWA TAKASHI
KURATA HIROSHI

(54) SEPARATION OF ADAMANTANEPOLYOL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for efficiently separating adamantanepolyols each having at least three hydroxyl groups from adamantanols each having at least one hydroxyl group in the molecule.

SOLUTION: This method comprises the steps of separating adamantanediols and adamantanepolyols from adamantanols each having at least one hydroxyl group in the molecule into the aqueous phase using water and an organic solvent, adding a 4-8C alcohol to the aqueous phase to separate adamantanediols into the alcohol phase, and the adamantanepolyols into the aqueous phase.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-26563

(P2001-26563A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 7 C 29/86		C 0 7 C 29/86	4 H 0 0 6
35/37		35/37	
// C 0 7 C 29/48		29/48	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-197571

(22) 出願日 平成11年7月12日 (1999.7.12)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 角田 稔

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

(72) 発明者 岡本 隆伸

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

(72) 発明者 小野澤 隆

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アダマンタンポリオール類の分離方法

(57) 【要約】

【課題】 分子中に少なくとも1つの水酸基を有するアダマンタノール類から、少なくとも3つの水酸基を有するアダマンタンポリオール類を効率よく分離する。

【解決手段】 分子中に少なくとも1つの水酸基を有するアダマンタノール類から、水と有機溶媒とにより、アダマンタンジオール類および該アダマンタンポリオール類を水相に分離し、該水相に炭素数4〜8のアルコールを用い、アダマンタンジオール類をアルコール相、アダマンタンポリオール類を水相に分離する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中に少なくとも1つの水酸基を有するアダマンタノール類から、少なくとも3つの水酸基を有するアダマンタンポリオール類を分離する方法において、水と有機溶媒とにより、アダマンタンジオール類および該アダマンタンポリオール類を水相に分離し、該水相に炭素数4～8のアルコールを用い、アダマンタンジオール類をアルコール相、アダマンタンポリオール類を水相に分離することを特徴とする分離方法。

【請求項2】 分子中に少なくとも2つの水酸基を有するアダマンタノール類から、少なくとも3つの水酸基を有するアダマンタンポリオール類を分離する方法において、水と炭素数4～8のアルコールとにより、アダマンタンジオール類をアルコール相、アダマンタンポリオール類を水相に分離することを特徴とする分離方法。

【請求項3】 炭素数4～8のアルコールが1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、3-メチル-1-ブタノールまたはベンジルアルコールである請求項1または2記載の分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高機能性ポリマー、合成潤滑油や可塑剤などの原料、あるいは医薬品をはじめとする有機薬品の間体として有用なアダマンタノール類の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明者らは、特願平11-22198号において、アダマンタン類を水/有機溶媒2相系中、ルテニウム化合物と次亜塩素酸又はその塩とにより反応させる方法を提案した。この方法では、アダマンタノール類を高収率で得ることができるが、生成したアダマンタノール類には、モノオール体、ジオール体、およびトリオール等のポリオール体が含まれており、それらを分離する方法が問題となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アダマンタノール類の混合物より、アダマンタンモノオール類、アダマンタンジオール類及び分子中に少なくとも3つの水酸基を有するアダマンタンポリオール類を効率よく分離する方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記の課題について、効率的なアダマンタノール類の分離方法を鋭意検討した結果、アダマンタノール類は水/有機溶媒2層系において、有機相にアダマンタンモノオール類が分配し、水相にはアダマンタンジオール類及び分子中に少なくとも3つの水酸基を有するアダマンタンポリオール類が分配することを見いだした。更に、水相に炭素数4～8のアルコールを添加することによってアダマンタン

ジオール類がアルコール相に、アダマンタンポリオール類が水相にそれぞれ分配することを見だし、本発明を完成するに至った。

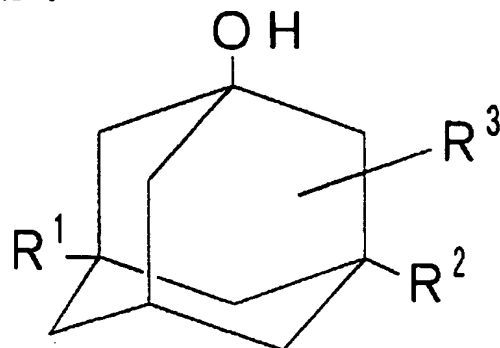
【0005】すなわち、本発明は、分子中に少なくとも1つの水酸基を有するアダマンタノール類から、少なくとも3つの水酸基を有するアダマンタンポリオール類を分離する方法において、水と有機溶媒とを用い、アダマンタンジオール類および該アダマンタンポリオール類を水相に分離し、該水相に炭素数4～8のアルコールを用い、アダマンタンジオール類をアルコール相、アダマンタンポリオール類を水相に分離することを特徴とする分離方法に関するものである。さらに、本発明は、分子中に少なくとも2つの水酸基を有するアダマンタノール類から、少なくとも3つの水酸基を有するアダマンタンポリオール類を分離する方法において、水と炭素数4～8のアルコールとにより、アダマンタンジオール類をアルコール相、アダマンタンポリオール類を水相に分離することを特徴とする分離方法に関するものである。

【0006】

20 【発明実施の形態】本発明の分子中に少なくとも1つの水酸基を有するアダマンタノール類は下記一般式で表され、アダマンタンモノオール、アダマンタンジオール、アダマンタントリオール、アダマンタンテトラオール等が含まれる。例えば、1-アダマンタノール、1, 3-アダマンタンジオール等が挙げられる。置換基の位置は、特に制限はない。

【0007】

【化1】



40 (式中、 $R^1 \sim R^3$ は、同一又は異なってもよく、水素原子、水酸基、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン基を示す)

【0008】ここでアルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル基などの炭素数1～10アルキル基、好ましくは炭素数1～6アルキル基、特に炭素数1～4アルキル基が含まれる。アリール基には、例えば、フェニル基、ナフチル基等が含まれ、シクロアルキル基には、例えば、シクロヘキシル、シクロオクチル基等が含まれる。アルコキシ基には、例え

ば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ヘキシロキシ基等の炭素数1～10アルコキシ基が含まれる。アリールオキシ基には、例えば、フェノキシ基などが含まれる。アシルオキシ基には、例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ基などの炭素数2～6アシルオキシ基などが含まれる。ハロゲン基には、例えば、クロル基、ブロム基、ヨード基などが含まれる。

【0009】本発明では、アダマンタノール類を製造する方法について特に制限はない。例えば、アダマンタン類を水/有機2相系中、ルテニウム化合物を触媒として用い、次亜塩素酸塩との反応によりアダマンタノール類を得る方法がある。ルテニウム化合物には、例えばルテニウム金属、二酸化ルテニウム、四酸化ルテニウム、水酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硫酸ルテニウムまたはそれらの水和物等を混合物としてまたは単独で用いることができる。これらルテニウム化合物は通常原料として用いるアダマンタン類1モルに対して0.01～2.00モルである。次亜塩素酸塩としては、次亜塩素酸ナトリウムが好ましい。次亜塩素酸ナトリウム溶液は、0.01～2.00mmol/gの濃度に調製して使用する。次亜塩素酸ナトリウムの添加量はアダマンタン類1モルに対し、0.5～4.0モルの範囲である。

【0010】前記方法において使用する有機溶媒としては、水との相溶性が低く、高酸化状態のルテニウムの溶解性が高く、本発明の反応に対し不活性な溶媒を選択する。相溶性が高いと溶媒回収コストが上昇し、高酸化状態のルテニウムの溶解性が低いと反応が進行しにくくなる。そのような有機溶媒の例としては、ハロゲン化アルキル類[例えばジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1,2-トリクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、1,6-ジクロロヘキサンなど]、エステル類[例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピルなど]、ハロゲン化アリール類[例えばヘキサクロロベンゼン、1,1,1-三フッ化トルエンなど]、炭化水素[例えばヘキサン、ヘプタン、オクタンなど]の溶媒を挙げることができる。これらの溶媒は単独でも2種以上の溶媒を混合した系でも使用できる。溶媒は、原料として用いるアダマンタン1重量部に対して、0.1～20重量部の割合で使用する。反応温度は10～80℃、の範囲である。

【0011】アダマンタノール類の中で、アダマンタンモノオール類は水と比較して有機溶媒への溶解度が高いのに対し、アダマンタンジオール類及び分子中に少なくとも3つの水酸基を有するアダマンタンポリオール類は、有機溶媒と比較して水への溶解度が高い。これら溶解度の違いを利用し、アダマンタンモノオール類と、アダマンタンジオール類及びアダマンタンポリオール類を分離することができる。すなわち、アダマンタノール類

に対し、水と有機溶媒とを用いて、水相にアダマンタンジオール類及び分子中に少なくとも3つの水酸基を有するアダマンタンポリオール類に分離させ、有機相にアダマンタンモノオール類を分離させることができる。

【0012】例えば、前記のような水/有機2相系で反応を行った場合、反応液中ではアダマンタンモノオール類が主に有機相、アダマンタンジオール類及びアダマンタンポリオール類が主に水相に分配されている。従って、反応終了後の反応液を分液することにより、アダマンタンモノオール類と、アダマンタンジオール類及びアダマンタンポリオール類が容易に分離される。このとき、アダマンタンジオール類の回収率を上げるため、分液後の有機相に水を添加してアダマンタンジオール類を再抽出してもよい。

【0013】本発明では、アダマンタンジオール類及び分子中に少なくとも3つの水酸基を有するアダマンタンポリオール類を分離した水相に炭素数4～8のアルコールを添加することにより、アダマンタンジオール類は主にアルコール相に分配される。一方、アダマンタンポリオール類はアルコールと比較して水への溶解度が高く、主に水相に分配されるため、分液によってアダマンタンジオール類とアダマンタンポリオール類を分離することができる。水相/アルコール相比(重量比)は、0.02～50、好ましくは0.05～20の範囲とする。この範囲を超えるとアダマンタンジオール類とアダマンタンポリオール類がうまく分離されない。アルコールを添加する前に水相を濃縮しても良いし、しなくても良い。水相を濃縮する場合は、濃縮後の水相重量が濃縮前の2/3～1/6になるまで濃縮するのが好ましい。

【0014】添加する炭素数4～8のアルコールとして、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、tert-ペンタノール、2,2-ジメチル-1-プロパノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3,3-ジメチル-1-ブタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、シクロヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-メチル-2-ヘキサノール、2-メチル-3-ヘキサノール、3-メチル-1-ヘキサノール、4-メチル-1-ヘキサノール、3-エチル-3-ペンタノール、2,4-ジメチル-3-ペンタノール、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール

ル、4-メチルシクロヘキサノール、1-オクタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、2-メチル-2-ヘプタノール、3-メチル-3-ヘプタノール、4-メチル-4-ヘプタノール、5-メチル-1-ヘプタノール、5-メチル-2-ヘプタノール、5-メチル-3-ヘプタノール、6-メチル-2-ヘプタノール、6-メチル-3-ヘプタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、2, 2-ジメチル-3-ヘキサノール、2, 3-ジメチル-2-ヘキサノール、2, 5-ジメチル-2-ヘキサノール、2, 5-ジメチル-3-ヘキサノール、3, 4-ジメチル-3-ヘキサノール、3, 5-ジメチル-3-ヘキサノール、2, 3-ジメチルシクロヘキサノール、2, 5-ジメチルシクロヘキサノール、2, 6-ジメチルシクロヘキサノール、3, 4-ジメチルシクロヘキサノール、3, 5-ジメチルシクロヘキサノール、2-エチルシクロヘキサノール、4-エチルシクロヘキサノール、1-フェニルエチルアルコール、ベンジルアルコール、2-メチルベンジルアルコール、3-メチルベンジルアルコール、4-メチルベンジルアルコール等が挙げられる。この中で1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、3-メチル-1-ブタノール、ベンジルアルコールが好ましい。

【0015】本発明の方法において、アルコールはアダマンタンジオール類1重量部に対して4~50重量部、好ましくは5~30重量部の割合で使用する。アルコール量がこの割合より少ないと、アダマンタンジオール類のアルコール相への分配率が大きく低下し、この範囲より多いとアルコール相量が多くなり、アダマンタンジオール類を取り出す際の濃縮に多大なエネルギーコストがかかる。

【0016】アルコール添加を行う温度は10~120℃、好ましくは20~100℃の範囲である。添加温度がこの範囲よりも低い場合は、アダマンタンジオール類の溶解度が低下してより多くのアルコールが必要となり、またこの範囲よりも高い場合は、水が沸騰して抽出操作の妨げとなる。水相とアルコールとの混合・分液には攪拌装置付きの反応釜の他、単段又は多段のミキサーセトラ、抽出塔等の公知な抽出装置を使用することができる。

【0017】本発明では、分液後のアルコール相を水洗することにより、アルコール相中に残存したアダマンタンポリオール類を除くことができる。洗浄水の量は、アルコール相1重量部に対して0.01~1重量部、好ましくは0.05~0.5重量部を使用する。この範囲より小さいとアダマンタンポリオール類の除去量が少なく、逆に多いとアルコール相からのアダマンタンジオール類の流出量が多くなる。水洗は1回でも良いし、複数回行っても良い。抽出されたアダマンタンジオール類

はアルコール相から蒸留、濃縮、濾過、晶析、再結晶等の公知方法で分離される。

【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0019】実施例1

攪拌機、温度計、ジムロート冷却器、pH電極をつけた10L容量のジャケット付きガラス反応器にアダマンタン205.1g (1.5mol)、ジクロロエタン1100ml、塩化ルテニウム・n水和物10g、水500gを仕込み、50℃で次亜塩素酸ナトリウム水溶液37.17g (0.82mmol/g)を滴下した。反応液をジクロロエタン相と水相に分離後、ジクロロエタン相を水950mlで再抽出し、抽出水を水相に加えた。ガスクロマトグラフィーで各相を分析した結果、ジクロロエタン相には1-アダマンタノール56.0g、1, 3-アダマンタンジオール3.6g、2-アダマンタノール8.9g、1-クロロアダマンタン0.2gが含まれ、水相には1-アダマンタノール7.0g、1, 3-アダマンタンジオール146.1g、1, 3, 5-アダマンタントリオール26.0gが含まれていた。

【0020】上記で得られた水相から1500gを分取して500gまで濃縮し、1-ヘキサノール500gを添加して66℃に保ちながら30分攪拌後分液した。1-ヘキサノール相は更に水51gで洗浄した。水相には1, 3-アダマンタンジオール3.5g、1, 3, 5-アダマンタントリオール5.0gが含まれ、1-ヘキサノール相には1-アダマンタノール2.0g、1, 3-アダマンタンジオール36.9g、1, 3, 5-アダマンタントリオール1.7gが含まれ、洗浄水相には1, 3-アダマンタンジオール0.7g、1, 3, 5-アダマンタントリオール0.6gが含まれていた。1-ヘキサノール相を濃縮、濾過し、1, 3-アダマンタンジオール結晶34.9g (純度99%)を得た。

【0021】実施例2

実施例1の反応で得られた水相から1500gを分取して600gまで濃縮し、1-ペンタノール500gを添加して66℃に保ちながら30分攪拌後分液した。1-ペンタノール相は更に水52gで洗浄した。水相には1, 3-アダマンタンジオール3.3g、1, 3, 5-アダマンタントリオール4.8gが含まれ、1-ペンタノール相には1-アダマンタノール2.0g、1, 3-アダマンタンジオール37.4g、1, 3, 5-アダマンタントリオール2.0gが含まれ、洗浄水相には1, 3-アダマンタンジオール0.4g、1, 3, 5-アダマンタントリオール0.5gが含まれていた。1-ペンタノール相を濃縮、濾過し、1, 3-アダマンタンジオール結晶34.6g (純度97%)を得た。

【0022】実施例3

実施例1の反応で得られた水相から1500gを分取して500gまで濃縮し、1-ブタノール500gを添加して66℃に保ちながら30分攪拌後分液した。1-ブタノール相は更に水52gで洗浄した。水相には1,3-アダマンタンジオール1.5g、1,3,5-アダマンタントリオール4.0gが含まれ、1-ブタノール相には1-アダマンタノール2.0g、1,3-アダマンタンジオール39.5g、1,3,5-アダマンタント*

*リオール3.2gが含まれ、洗浄水相には1,3-アダマンタンジオール0.1g、1,3,5-アダマンタントリオール0.1gが含まれていた。1-ブタノール相を濃縮、濾過し、1,3-アダマンタンジオール結晶33.9g(純度91%)を得た。

【0023】

【発明の効果】本発明により、アダマンタンノール類を効率よく分離することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 倉田 浩志
茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC41 AD16 BB11 BB12
BB14 BB17 BB31 BC51 BN20
FC36 FC90